

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2802324号

(45) 発行日 平成10年(1998) 9月24日

(24) 登録日 平成10年(1998) 7月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 B 31/02

識別記号  
1 0 1

F I  
C 0 1 B 31/02

1 0 1 Z

請求項の数36(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-516641

(86) (22) 出願日 平成3年(1991) 8月21日

(65) 公表番号 特表平5-502213

(43) 公表日 平成5年(1993) 4月22日

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 1 / 0 5 9 8 3

(87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 4 2 7 9

(87) 国際公開日 平成4年(1992) 3月19日

審査請求日 平成7年(1995) 2月28日

(31) 優先権主張番号 5 7 5 , 2 5 4

(32) 優先日 1990年8月30日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 5 8 0 , 2 4 6

(32) 優先日 1990年9月10日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

リサーチ コーポレーション テクノロ  
ジーズ インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国 アリゾナ チューソン  
スイート 600 エヌ. ウィルモッ  
ト ロード 101

(72) 発明者 ヒューマン, ドナルド アール  
アメリカ合衆国アリゾナ州 85710 ツ  
ーソン イー コラリー 6633

(72) 発明者 クラッシュマー, ウォルフガング  
西ドイツ ディー6901 ゲイパーグ チ  
ャピッシュ ホール ストリート 9

(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

審査官 安齋 美佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素の新しい形

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 不活性の急冷用気体の存在下、C<sub>60</sub> およびまたはC<sub>70</sub> 分子を含む煤状炭素生成物を生成するために有効な条件下で炭素源を蒸発させ、

(b) 採取表面上に煤状炭素生成物を付着させ、

(c) 該採取表面の該煤状炭素生成物を非極性有機溶媒で抽出し、そして

(d) 該非極性有機溶媒からC<sub>60</sub> およびまたはC<sub>70</sub> を回収する、

ことからなるC<sub>60</sub> およびまたはC<sub>70</sub> を製造する方法。

【請求項2】 炭素原子のみから構成されるC<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> およびC<sub>240</sub> の混合物を製造する方法であって、

(a) 不活性の急冷用気体の存在下、C<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> およびC<sub>240</sub> 分子を含む煤状炭素生成物を生成するために有効な条件下で炭素源を蒸発させ、

2

(b) 採取表面上に煤状炭素生成物を付着させ、

(c) 該採取表面の該煤状炭素生成物を非極性有機溶媒で抽出し、そして

(d) 該非極性有機溶媒からC<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> およびC<sub>240</sub> を回収する、  
ことからなるC<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> およびC<sub>240</sub> の混合物を製造する方法。

【請求項3】 (a) 不活性の急冷用気体の存在下、C<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> 分子を含む煤状炭素生成物を生成するために有効な条件下で炭素源を蒸発させ、

(b) 採取表面上に煤状炭素生成物を付着させ、

(c) 該採取表面の該煤状炭素生成物からC<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> を昇華させ、且つ該昇華したC<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> を凝縮することによりC<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> を回収する、  
ことからなるC<sub>60</sub> およびC<sub>70</sub> の混合物を製造する方法。

10

【請求項 4】炭素原子のみから構成される $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  の混合物を製造する方法であって、

(a) 不活性の急冷用気体の存在下、 $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  分子を含む煤状炭素生成物を生成するために有効な条件下で炭素源を蒸発させ、

(b) 採取表面上に煤状炭素生成物を付着させ、

(c) 該採取表面の該煤状炭素生成物から $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  を昇華させ、且つ該昇華した $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  を凝縮することにより $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  を回収する、

ことからなる $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  の混合物を製造する方法。

【請求項 5】請求項 2 記載の $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  の混合物から $C_{60}$  およびまたは $C_{70}$  を固体又は溶液で回収する $C_{60}$  およびまたは $C_{70}$  の製造方法。

【請求項 6】 $C_{60}$  が固体で回収される請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】 $C_{60}$  が溶液で回収される請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】非極性有機溶媒がベンゼン、トルエン、四塩化炭素、二硫化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、キシレン又は 5～10 炭素原子を持つアルカン類である請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 $C_{60}$  の固体が結晶性固体 $C_{60}$  である請求項 6 記載の方法。

【請求項 10】 $C_{70}$  が $C_{60}$  から分離される請求項 1 または請求項 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】 $C_{60}$  から分離される $C_{70}$  が固体 $C_{70}$  である請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】付着工程が蒸発位置から 5～10cm 離れた採取表面上に煤状炭素生成物を付着させる請求項 1～4 のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項 13】炭素源が真空反応器中で蒸発される請求項 1～12 のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項 14】蒸発に付される炭素源がグラファイト又は無定形又はガラス状炭素である請求項 1～13 のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項 15】蒸発に付される炭素源がグラファイトである請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】炭素源に十分な強さの電流を流して炭素源を蒸発させて煤状炭素生成物を生成させる請求項 1～15 のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項 17】不活性の急冷用気体の貴ガスである請求項 1～16 のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項 18】貴ガスがヘリウムまたはアルゴンである請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】非極性有機溶媒がベンゼンである請求項 8 記載の方法。

【請求項 20】固体 $C_{60}$  を精製することをさらに含む請求項 6 記載の方法。

【請求項 21】炭素物質源を非極性有機溶媒と接触させることからなり、 $C_{60}$  を含む炭素物質源から $C_{60}$  を抽出する方法。

【請求項 22】非極性有機溶媒からベンゼン、トルエン、四塩化炭素、二硫化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、キシレン又は 5～10 炭素原子を持つアルカン類である請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】 $C_{60}$  が非極性有機溶媒から回収される請求項 21 記載の方法。

10 【請求項 24】炭素物質源に $C_{70}$  が存在し、 $C_{60}$  および $C_{70}$  を抽出する請求項 21 記載の方法。

【請求項 25】 $C_{70}$  が $C_{60}$  から分離される請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】非極性有機溶媒に溶解された $C_{60}$  およびまたは $C_{70}$  のフラーレン溶液であり、該フラーレンが、該非極性有機溶媒を蒸発させたときに固体として該フラーレンを回収し得るために十分な量で該非極性有機溶媒中に存在する溶液。

20 【請求項 27】非極性有機溶媒に溶解された $C_{60}$  および $C_{70}$  および $C_{240}$  の混合物のフラーレンの溶液であり、該フラーレンが、該非極性有機溶媒を蒸発させたときに固体として該フラーレンを回収し得るために十分な量で該非極性有機溶媒中に存在する溶液。

【請求項 28】非極性有機溶媒がトルエン、ベンゼン、キシレン、二硫化炭素、四塩化炭素、または 5～10 炭素原子を持つアルカンである請求項 26 または請求項 27 のいずれかに記載の溶液。

【請求項 29】 $C_{60}$  からなる固体。

【請求項 30】 $C_{70}$  からなる固体。

30 【請求項 31】 $C_{60}$  および $C_{70}$  からなる固体。

【請求項 32】 $C_{60}$  の結晶。

【請求項 33】 $C_{70}$  の結晶。

【請求項 34】 $C_{70}$  を含む $C_{60}$  の結晶。

【請求項 35】 $C_{60}$  を含む $C_{70}$  の結晶。

【請求項 36】 $C_{60}$  の結晶と $C_{70}$  の結晶の混合物。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、炭素の新しい形、並びに炭素源からのその生成及び採取の方法に関する。

背景技術

1985年に、Krotoらは、蒸発したグラファイトの質量分析器による解析にのみ基づいて60個の炭素原子よりなる非常に安定な分子の存在を仮定し提唱した(H.W.Krotoら、Nature、318、162、1985年、11月、14日)。さらに特記すべきことは、彼等はただ、該炭素蒸気の質量スペクトルのピークを観察したにすぎなかった。しかも、Krotoらは、該化合物のどれも単離していなかった。

この化合物に関する模型(モデル)が提案され、それによると、60個の炭素原子が、完全な「サッカーボール」構造を形成する欠稜二十面体の頂点にあることにな

る。その後、多くの文献が、この分子が存在するという証拠を支持している。これらの文献に報告された分析では、炭素原子60個の化合物（以下、 $C_{60}$ ）は、質量分析器中で生成されたと推定されるものである。しかし、今まで、どの研究者もこの分子の存在を立証するのに成功しなかった。それは、どの研究者も、測定可能な量で分子を単離するのに成功しなかったからである。従って、採取可能な量のこの新しい化合物を生成する方法は、現在まで記述されていなかった。

Krotoらによる前記の文献では、もしそれが多量に生成できるならば、著者らは、新しい物質 $C_{60}$ について多くの用途を提案し、例えば、 $C_{60}$  遷移金属化合物例えば $C_{60}Fe$ 又はハロゲン化合物例えば $C_{60}F_{60}$ は、超潤滑剤になるかも知れず、 $C_{60}$  内部に酸素及びランタンを含む分子では、 $C_{60}$  は、有機及び無機化学の新しい分野について位相的に新しい芳香族核を提供するかも知れず、そして $C_{60}$  は特に安定且つ対称的であるから、生命の起源に関連した化学をモデルするのに、可能な触媒及び／又は中間体を提供するかも知れないとした。

またその他に70個の炭素原子を含む炭素形（ $C_{70}$ ）の存在も假定された（Kroto, Chemistry in Britain, 40-45, (1990)、Kroto, Science, 1139-1145 (1988) 参照）。 $C_{60}$  と同じく、今まで、誰も $C_{70}$  の存在を立証するのに成功していない。現在まで、誰も確認出来るほどの量でこの分子を得るのに成功していない。

#### 発明の開示

採取可能な量の $C_{60}$  及び $C_{70}$  の成功方法が、本発明により開発された。本発明は、 $C_{60}$  及び $C_{70}$  の化合物の製造方法に関し、それは、排気した反応槽中で有効な圧力で不活性の急冷用気体の雰囲気中でグラファイトを蒸発させ、生成した急冷された炭素生成物を反応槽から集め、そして急冷した炭素生成物を抽出用非極性有機溶媒と $C_{60}$  及び $C_{70}$  化合物を分離するのに有効な条件下で接触させることによる。本発明の新しい方法は、この目的の反応槽中で大気圧より低い圧力下に維持された不活性の急冷用気体の雰囲気中で炭素棒を蒸発させることにより達成される。この方法は、生成物から採取可能な、数%の $C_{60}$  及び低いレベルの $C_{70}$  を含むグラファイト性炭素である煤のような炭素生成物を生産する。しかし、圧力を大気圧より大きくするならば、生成される $C_{70}$  分子の比率が増大する。

採取方法は、好ましくは非極性有機溶媒を使って煤のようなグラファイト性炭素から $C_{60}$  及び $C_{70}$  の選択的抽出により達成される。本発明の方法は、採取可能な量で $C_{60}$  及び $C_{70}$  を生成し、そして上記の提案された用途を実現を可能にする。

#### 図面の簡単な説明

添付図面において、図1は、六方晶系の対称の薄い小板、棒及び星形を示す98% $C_{60}$  及び2% $C_{70}$  の物質の代表的な結晶の顕微鏡写真である。

図2は、98% $C_{60}$  及び2% $C_{70}$  の固体物質の微結晶粉末のX線回折写真である。左上に挿入されているのは、平らな面に垂直な電子ビームにより図1における薄い小板について取られた、X線パターンと対応するミラー指数により示される単結晶の電子回折パターンである。

図3は、シリコン基板上の98% $C_{60}$  及び2% $C_{70}$  物質の約2ミクロンの厚さの膜の赤外線吸収スペクトルをシリコン基板のみのものを基準としてあらわしたものである。吸収率は、光学密度 $=\log_{10} (1/T)$ （ここにTは透過率である）として与えられる。見かけ上の負の吸収率は、被膜が反射防止層としての作用もあたるためである。

図4は、石英上の98% $C_{60}$  及び2% $C_{70}$  物質の約0.1ミクロンの厚さの被膜の可視領域から紫外線領域にわたる吸収スペクトルである。下部に示されているのは、Larsenらにより $C_{60}$  分子について計算された許容転移線の位置及び相対的振動子強度である。

#### 発明を実施するための最良の形態

$C_{60}$  及び $C_{70}$  分子の生成の初めの段階は、例えばグラファイト、無定形及びガラス状の炭素など種々の形で炭素を含む任意の源材料から炭素を蒸発することである。この蒸発は、排気された反応槽（例えばベル・ジャー）中で生ずるのが好ましい。炭素は、不活性の急冷用気体中で加熱することにより蒸発させる。炭素蒸気は、不活性の急冷用気体中で結晶核を生成して炭素煙粒子を形成する。

$C_{60}$  及び $C_{70}$  の生成では、炭素を蒸発する任意のやり方が使用できるが、好ましい方法は、グラファイト棒を電極として用いる高強度電流の使用による。これらの棒は、棒の先端で炭素の蒸発を行わせるように成形されて、炭素の高密度蒸気を生成する。最良の結果を得るには、棒の一つの端の直径を細くして、蒸発が細い部分の先端で生ずるようにすることである。棒は、例えばグラファイト、無定形及びガラス状の炭素などの種々の炭素の形の任意のものをを用いて製造できる。

不活性の急冷用気体は、通常の不活性気体の任意のもの例えば貴ガスを使用することができる。アルゴン及びヘリウムが好ましいが、後者が最も好ましい。非反応性雰囲気をもたらすのに通常使用される他の不活性気体も又急冷用気体として使用できる。

この炭素源から生成される $C_{60}$  及び $C_{70}$  の量は、急冷用気体の圧力に依存する。低い圧力では、比較的純粋な $C_{60}$  分子が、僅少の濃度の $C_{70}$  とともに、高収率で生成できる。 $C_{60}$  分子を主として生成するには、急冷用気体が維持される圧力は、大気圧以下でなければならない、好ましくは約50-400トルである。特に好ましいのは、約100トルの圧力である。これ（50トル）以下の圧力の使用は、 $C_{60}$  の低い収率をもたらす。

しかし、圧力が上がると、 $C_{70}:C_{60}$  の比が増大する。もし圧力が少なくとも2気圧に増大すると、 $C_{70}$  の生

成比が最大となる。圧力を反応槽が高圧のため破裂する寸前まであげることは理論上出来ないことはない。しかし、高い圧力で、たとえ  $C_{60} : C_{70}$  の比が更に増大しても、全体の生成物 ( $C_{60}$  及び  $C_{70}$ ) の収率は、低下する。それ故、実際上の考慮として、急冷用気体の圧力は、10気圧より大きいことがあってはならない。生成される  $C_{60}$  の量を最大にする好ましい圧力は、2-3気圧である。

生成された炭素の急冷蒸気即ち炭素煤粒子は、反応槽及び採集基板の内面を黒煤として覆う。これらの採集表面は、蒸発した炭素と反応を起こさない。この採集表面は、透明物質そのものでもよいし、或いはその上に不活性金属の被膜があってもよい。その例は、ガラス又は金被覆ガラス面などを含む。これらの採集表面は、反応槽中の炭素煤煙の通路に位置する。このようにして集まった煤は、任意の好適な手段例えば煤の固着した表面からかき取ることによって回収できる。 $C_{60}$  及び  $C_{70}$  分子は、前記のようにして採取した急冷生成物を抽出溶媒と接触することにより回収出来る。換言すれば、抽出溶媒をいれた容器に黒煤を混合するか、又は容器に入れられた黒煤上に抽出溶媒を注ぐ。何れの場合でも、 $C_{60}$  及び  $C_{70}$  分子は、溶媒に溶解するが、黒煤の残部は溶解しない。この不溶物は上澄みを別の容器に移すか、又は濾過法を使うなどの手段により、 $C_{60}$  及び  $C_{70}$  分子を含む溶液から分離される。

好適な溶媒は、非極性有機溶媒例えば5-10個の炭素原子を含むアルカン類 (例えばペンタン類、ヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類)、ベンゼン及びアルキルベンゼン類 (例えばトルエン、キシレン)、二硫化炭素、四塩化炭素、ナフサ、1,1,1-トリクロロエタン及びそれに類したものを含む。通常の実験方法による簡単な溶解度の測定により、他の好適な溶媒の選択が出来る。好ましい溶媒は、二硫化炭素、ベンゼン、四塩化炭素及びトルエンである。特に好ましいのは、ベンゼン、四塩化炭素及び二硫化炭素である。

得られた生成物は、 $C_{60}$  及び  $C_{70}$  の混合物を含む。前述したように、混合物中に存在する  $C_{60}$  及び  $C_{70}$  の量は、使用した圧力に依存する。もし大気圧以下の圧力例えば50-400トルが使用されるならば、生成物は殆ど純粋の  $C_{60}$  と、微量の  $C_{70}$  である。従って、採集された生成物が抽出溶媒中に溶解して分散されると得られる生成物は、 $C_{60}$  及び  $C_{70}$  の混合物になる。例えば、圧力が100トルのとき、形成される生成物は、約98%の  $C_{60}$  及び約2%の  $C_{70}$  である。この生成物は、溶媒の蒸発により又は  $C_{60}$  に対する非溶媒による溶媒溶液の希釈によるような標準の方法により有機溶媒溶液から分離できる。生成物は、有機溶媒の注意深い蒸発により又は昇華処理法により結晶化できる。

$C_{60}$  及び  $C_{70}$  を生成する好ましい態様では、純粋なグラファイト棒の狭い先端を通して高い電流 (交流又は直

流) を通すことによりこのグラファイト棒を蒸発させる。電子ビーム、レーザ及び高周波加熱が、電気加熱の代わりに使用できる。これは反応槽 (例えばベル・ジャー) を排気し、ガス清浄してから一気圧が好ましくはそれ以下例えば50から400トル位かそれ以上の圧力の不活性気体で満たした中で行われる。グラファイト二本棒は、概して直径1/4インチ位であり、そしてその一本は先端約1センチを約5mmに直径を減じたものを用いる。電気加熱により、このグラファイト棒の細くなった先端を蒸発させて炭素の高密度蒸気を生成し、それは、急速に凝縮して数%の所望の  $C_{60}$  分子が混合するグラファイト性炭素の非常に微細な粒子 (0.1ミクロンの程度の粒径) よりなる煤となる。この段階においては、採集基板上及び/又は反応槽の壁上に多量の黒い煤の皮膜が生成されて、これは容易に採取段階でかき取ることが出来る。

採取に当たって、煤生成物は、ベンゼンにより処理されて茶色がかった赤色の溶液を生成する。不溶解グラファイト性炭素を分離して除去した後、ベンゼン溶液は蒸発されて、微結晶生成物を得る。別の方法としては、300-400°Cで煤の炭素を昇華して得られ、昇華生成物は、通常の基板上の凝縮により得られる。

不活性の急冷用気体の圧力が100トルのとき、形成される生成物は、98%  $C_{60}$  及び2%  $C_{70}$  である。この生成物は、煤状のグラファイト性炭素の溶媒抽出物から得られるときは、濃褐色から黒色の結晶性物質である。真空又は不活性雰囲気中の昇華により得られるときは、生成物は、厚さに応じて褐色乃至灰色の皮膜として得られる。

質量分析測定の結果によると、スペクトルは、明らかに質量720amu (即ち  $C_{60}$  の質量) で強いピーク及び840amu (即ち  $C_{70}$  の質量) で明確なピークを示す。スペクトルに顕著な差があるのは、300amuより低い質量領域での同位元素比だけである。これらの差の大部分は、質量分析器内蔵のイオン化方法の相異及びサンプル脱着方法の違いから生ずるように見える。今まで、最も明確な質量スペクトルは、物質が蒸発しそして蒸気相で電子によりイオン化されるとき得られる。このスペクトルでは、約40amuより上の範囲の質量は、 $C_{60}$  質量のピークとその同位元素にあたる場所にあらわれるピークにより殆ど独占されている。同位元素比の大小にかかわらず唯一つこの他に見られる大きな質量は、 $C_{70}$  に相当し、 $C_{70}$  対  $C_{60}$  の比は約0.02である。

ベンゼン溶液の蒸発後残った  $C_{60}$  物質を光学顕微鏡によって調べると、種々の結晶 (主として棒、小板及び星様薄片) が観察される。図1は、この結晶の集まりの顕微鏡写真を示す。全ての結晶は、6回回転対称性を示す傾向がある。透過光では、それらは、赤色乃至褐色に見え、反射光では、大きな結晶は、金属的外観を有し、一方小板は、約2の屈折率に相当する干渉色を示す。

小板は、相当に薄く、従って電子顕微鏡を使った電子

回折による観察に理想的に適している（図2の挿入参照）。

$C_{60}$  分子が規則正しい結晶格子を形成するかどうかを決めるために、個々の結晶及び粉末について電子回折及びX線回折を行った。精製した $C_{60}$  粉末の代表的なX線回折パターンを図2に示す。電子回折の結果をX線の結果と比較するのを助けるために、電子回折のパターンを図2の隅に挿入する。図に示されるようにミラー指数をつけた回折点の六角形の配列から、六方晶系の格子の(100) 逆格子ベクトルに相当する $8.7\text{\AA}$ のd面間隔が導き出された。二つのタイプの回折の間の最も明白な対応は、 $5.01\text{\AA}$ ピークのX線パターンと、約 $5.0\text{\AA}$ の面間隔を与える(100) 点の電子回折パターンとの間である。 $C_{60}$  分子が $1.633$ の $c/a$ 比で六方最密構造に積み重ねた球として大体挙動すると仮定して、d面間隔が計算できる。結果は、表Iに示される。

表I:  $a=10.02\text{\AA}$ ,  $c=16.36\text{\AA}$ とした六方格子の結晶面及びX線回折の結果の比較

$(1/d^2) = (4/3)[(h^2 + hk + k^2)/a^2] + 1^2/c^2$			
測定された2θ (度)	測定されたd 面間隔(Å)	計算されたd 面間隔(Å)	結晶面 (hkl)
10.2(右肩)	8.7	8.68	(100)
10.81	8.18	8.18	(002)
		7.67	(101)
17.69	5.01	5.01	(110)
20.73	4.28	4.27	(112)
21.63	4.11	4.09	(004)
28.1	3.18	3.17	(114)
30.8	2.90	2.89	(300)
32.7	2.74	2.73	(006)

以上の解析から計算される値は、 $a=10.02\text{\AA}$ 及び $c=16.36\text{\AA}$ となる。最隣接原子間距離は、それ故 $10.02\text{\AA}$ である。この結晶の構造では、密度は $1.678\text{g/cm}^3$ と計算され、それは、周知の密度の $\text{GaCl}_3$ 水溶液中に結晶サンプルを懸垂することにより求めた $1.65 \pm 0.05$ の値と一致する。表Iに示される一致は良好であるが、六方最密構造の特徴である強い(101) 回折線の不存在及び或る領域における幅広い連続スペクトルは、結晶が完全な秩序より低いものであることを示唆している。その上注意深く500ミクロン位までの寸法に成長した十分に成長した面を有する結晶で得られたX線回折像に、明確な点配列が見られなかった。（これはミクロン程度の寸法の結晶の電子回折像と対照的である）。したがって、これら比較的大きな結晶は、結晶軸の全方向に長距離の周期的秩序を示さないように見える。

この異常な回折像の説明としては、c軸に直角な平面の分子の無秩序な積み重ね配置にあるという考え方がある。積み重ねの三番目の層で原子球の占める配置が、二種の最密構造のうち何れかになるかを決定することは周

知であり、fcc（面心立方格子）の積み重ね配置は、ABC ABCであり、一方hcp六方最密構造ではABABABである。もし積み重ね配列が変化すると、或る平面によるX線回折線は、この無秩序性により巾が広げられ、残りの回折線は、鋭いままである。このような結晶性の無秩序による結果は、コバルトの最密構造において以前観察され、その場合、X線回折線例えば(101)、(102)及び(202)は、積層無秩序性により著しく広がることが分かった。結晶面例えば(002)からの反射線は、これらの平面がfcc及びhcpの両構造において同じ面間隔を有するので、鋭いままである。この種の無秩序さによりどの線幅が広げられるかの一般的な表現は、 $h-k=3t \pm 1$ ,  $1 \neq 0$  ( $t$ は整数である)としてミラー指数( $h$ ,  $k$ ,  $1$ )により与えられる。これらの広がった反射のどれも、図2のX線回折像では明らかでない。これは最密六方構造の特徴である強い(101)線の弱い事実を説明する。この積層無秩序性が球を延伸した形をもつと考えられている $C_{60}$ 分子の混在に関係しているかどうかは、今後の問題である。

少なくとも小さい結晶では、 $C_{60}$ 分子は、あたかも球型分子である如くかなり規則的な配列を自然にとるように見える。このことはこの分子がサッカーボール構造を持つという仮定を完全に支持するものである。炭素の球状のかごそれ自体の直径を計算した理論値 $7.1\text{\AA}$ を実験値の直径が越えている部分は、各炭素原子の外部にひろがっているパイ電子雲の相互反発によるファン・デル・ワールス有効直径に相当すると考えられる。 $C_{60}$ 分子の走査型トンネル顕微鏡分析法による結果は、明らかに $C_{60}$ 分子の球状の実体を示す。

100トルのヘリウム圧の中で前記のやり方で製造された炭素サンプルの走査型トンネル顕微鏡の像の中には、 $C_{60}$ 分子の直径の2倍の球状の分子を示すものがある。これは、240個の炭素原子を含むかご型分子即ち $C_{240}$ 分子の存在の証明である。

透過分光測定のため純粋な物質を透明な基板上に昇華して分光法用サンプルが作成された。昇華室中のヘリウムの圧力に依存して、コーティングの性質は、均一な薄膜（高真空で）から $C_{60}$ 煤（即ち固体 $C_{60}$ のミクロン以下の微結晶粒子）のコーティングに及び、この場合粒子の寸法は、或る程度圧力に依存する。

図3は、シリコン基板上の約2ミクロンの厚さの $C_{60}$ コーティングの透過スペクトルを示す。赤外線スペクトル帯では、 $1429$ ,  $1183$ ,  $577$ 及び $528\text{cm}^{-1}$ の4本の最も強力な線を示し、煤による連続スペクトルのバックグラウンドは何も残っていない。 $C_{60}$ 物質を精製する初期の試みでは、赤外線スペクトルは、 $3.0$ ミクロンの付近で強いバンドを示し、それはCHの伸縮モードの特徴である。多くの努力の後、この混在物は、煤をエーテルで洗い、抽出に蒸留ベンゼンを用いることによりうまく取り除いた。図3のスペクトルは、このやり方で清浄された物質

が基板上に真空中で昇華したとき、得られた。このスペクトルは、CH不純物の非常に少ないことを指示している。

僅か4本の強いバンドの存在は、一個単独な切稜二十面体の分子の異常に高い対称性から予想されるものである。他の原因による多数の他の弱い赤外線ラインも存在し、その原因らしいものとしては例えば $C_{70}$ 分子による吸収帯、また $C_{60}$ 分子を構成している炭素原子中に $C^{12}$ 以外のアイソトープが混在するために対称性がこわれたことによるもの、或いは結晶中の $C_{60}$ 分子間の相互作用などが考えられる。注目に値することは、単独の $CO_2$ 分子及び $CO$ 分子の伸縮モードの付近に位置する約2330及び2190 $cm^{-1}$ における小さな山である。これは、 $C_{60}$ 分子の全数中ごく僅かな割合の分子に $CO_2$ 又は $CO$ が何かの形で付着しているのではないかと考えられる。他の注目すべき効果は、675 $cm^{-1}$ において観察される山であり、それは薄いフィルムサンプルでは低い、結晶の試料では四つの主なピークと殆ど同じに強い。したがってこの振動モードは、分子的よりむしろ固体的起源のものである。

図4は、石英ガラス基板上を被覆する均一な薄膜を試料に使用して取った吸収スペクトルを示す。紫外線部の様相は、我々の過去の実験のスペクトルにおけるようなグラファイト性炭素によるバックグラウンドにかくされてしまうようなことがなかった。216、264及び339nmの中広いピークが、スペクトルを占める。低い構造が、可視領域に現れ、460及び500nm付近に両端を有する台地型の山及び625nmに近い非常に低いピークを含む。図4の底部に、 $C_{60}$ 分子について計算されたLarssonらの論文(Chem. Phys. Lett. 137, 501-504)から採られた理論的スペクトルの位置及び相対的振動子強度を示す。この引用文献は、又種々の禁制遷移帯を示し、最低のエネルギーのものは、500nmの付近にある。薄膜についてのこの実験結果との、理論的に予想された許された分子の遷移との間には大体の対応が存在するように見える。この山は、Heathら(J. Chem. Phys. 87, 4236-4238 (1987))により開示されたもので、レーザー減損分光法を用いて観察され $C_{60}$ 分子によるものと考えられた。我々の $C_{60}$ 薄膜中には386nmの山は見られなかった。図4におけるのと全く同様なスペクトルは、例えば100トルクのヘリウム圧力で沈着された微結晶コーティングについて記録された。ピークは、219、268及び345nmのようにいずれもややシフトした位置で生ずる。

$C_{70}$ 分子は、 $C_{60}$ 分子より大きい。 $C_{70}$ 分子は、その分子イオンが質量分析器で840amuでピークを示す。その上、石英ガラス基板上に被覆された均一な薄膜の $C_{70}$ 分子の紫外線スペクトルにおける顕著なピークは、約216nmで示される。これは、広いピークである。更にまた驚くべきことに、 $C_{70}$ 分子は $C_{60}$ より安定であるように見える。

それ故、前記のやり方を用い、1気圧より低い急冷気

体の圧力そして特に50-400トルの圧力で、 $C_{60}$ が主成分でそれに少量の $C_{70}$ を含む生成物が生成される。この $C_{60}$ 生成物はそのまま使用できるが、又はさらに精製できる。

$C_{60}$ 及び $C_{70}$ をさらに精製すること及び分離する方法は、当業者に周知の多くの方法、例えば分別結晶法、カラムクロマトグラフィー、毛管電気泳動分析法、HPLC(高速液体クロマトグラフィー)、標品薄層クロマトグラフィーなどがある。

$C_{60}$ 及び $C_{70}$ の分子の形状が異なっているので、分子間の引力が相異なるため2種の分子を容易に分離できる。

その上、純粋な溶媒及び混合溶媒中の $C_{60}$ 及び $C_{70}$ の溶解度も又互いに異なり、そのため当業者に周知の従来の技術例えば結晶化、溶媒抽出などを用いることにより2種の化合物を分離することができる。

例えば、純粋な $C_{60}$ 及び $C_{70}$ の分子は、以下のようにして単離できる。前記のやり方により生成された $C_{60}$ 及び $C_{70}$ の黒い煤混合物を、抽出溶媒例えばベンゼン中に入れる。先ず不溶性の残留物を除き、そしてこのようにして得られた $C_{60}$ 及び $C_{70}$ の分子を含むベンゼン溶液を濃縮する。 $C_{60}$ 及び $C_{70}$ の溶液を、吸着剤例えばアルミナを詰めたカラム(分離管)に加える。カラムを、溶離液例えばベンゼン又はベンゼンとトルエンとの混合物により溶離する。規定した容積例えば10mLの種々のフラクションを集める。溶離液即ち溶媒を、例えば蒸発により各フラクションから除いて乾固する。生成物を含有したフラクションは、微結晶を含み、そのものが何であるかは、分光法例えば質量分析法により確認される。

従って、本発明の方法は $C_{60}$ が主成分である生成物を生成する。そのうえもし所望ならば、前記の精製及び分離技術によりさらに精製できる。

さらに、本発明は、 $C_{70}$ 分子を作るための前記の処理法の二つの異なる変法を教示する。第一法は、もし大気圧下の圧力の急冷用気体が最初の段階で使用されるならば、ごく少量の $C_{70}$ が生成され、それは、前記の精製技術を用いて $C_{60}$ 分子から分離できる。第二法は、もし急冷用気体の圧力が少なくとも2気圧に上げられるならば、分離及び精製後、比較的多量の殆ど純粋の $C_{70}$ が、炭素を一度蒸発する毎に生成される。

本発明の新しい生成物である $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 及びそれらの混合物は、グラファイトと同様な用途を有する。しかし、それらは、グラファイト性炭素から形成されるものより高い安定度の生成物を形成するのに特に有用であり、そして標準の処理技術を用いて、形成又は成型される生成物例えば $C_{60}$ ファイバー、 $C_{70}$ ファイバー及びそれらの混合物を作ることができる。この点で、自由流動性の粒状の $C_{60}$ 及び $C_{70}$ が、成型された生成物、特に少なくとも一方向に延伸されるものを製造するのに特別な価値を有する。 $C_{60}$ 及び $C_{70}$ は、又それぞれの分子の低温 $C_{60}$ 蒸気(300-400°C)及び $C_{70}$ 蒸気を生成して、現在炭素源として

グラファイトを使用したのでは可能ではない炭素の低温素子及び分子ビームを生成するのに有用である。又、化合物例えば $C_{60}H_{50}$ 及び $C_{60}F_{50}$ の合成は、 $C_{60}$ 蒸気を含む反応槽に、それぞれが水素及び弗素を導入することにより達成できる。その上、 $C_{60}$ 生成物及び $C_{70}$ 生成物は、工業用塗料顔料として又は潤滑剤として使用できる。さらに、 $C_{60}$ 及び $C_{70}$ 分子は中空であるので、それらは各種の分子、例えば毒性物質の分子などを結合及び／又は貯蔵するのに使用できる筈である。

#### 実施例

##### 実施例 1

$C_{60}$ 含有炭素粉末を、先ず油拡散ポンプ又はターボポンプの何れか（ともに液体窒素トラップを備える）により $10^{-4}$ トルに排気し、次に不活性の急冷用気体を満たした従来のベル・ジャー炭素蒸発器で製造した。ヘリウム及びアルゴンを400トルを上限とした圧力で使用した。次いで、グラファイト棒（前述した）を、約100アンペア（AC又はDC）の電流を用いて蒸発させた。

蒸発する炭素棒の回りに形成された煤煙を、蒸発する炭素棒の5-10cm内に置かれた基板上に集めた。

蒸発器を、10-30分の冷却時間後開け、炭素粉末のサンプルを、基板表面及びベル・ジャーの内面をかきとることにより取り出した。エーテルにより洗浄後、集めた粉末サンプルを次いでベンゼンにより抽出して、ワイン・レッド乃至褐色の溶液を生成した。溶液を蒸発する \*

\*と、微結晶の残留物として $C_{60}$ を得た。

結晶を、真空中又は急冷用不活性気体中で400℃に加熱することにより昇華し、基板上に集めた。昇華した生成物は、褐色乃至灰色であった。

粉末の形では、本発明の新しい炭素の同素体は、茶色がかった赤色である。

##### 実施例 2

実施例1でやり方を繰返すが、但し最初の段階において、グラファイト棒は、反応槽中で2気圧以上のヘリウム圧力で蒸発する。このやり方から得られた生成物は、実施例1の生成物よりも大きいパーセントの $C_{70}$ を含む。

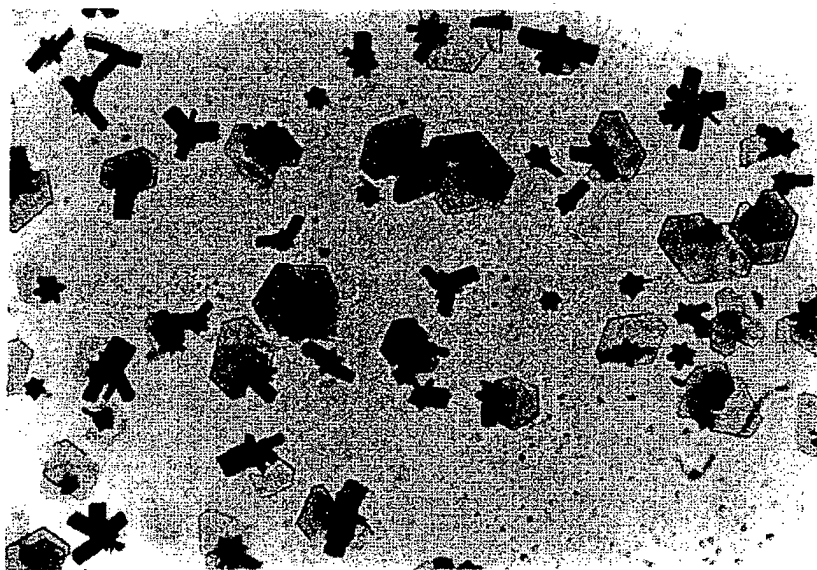
##### 実施例 3

純粋な $C_{60}$ 及び純粋な $C_{70}$ は、以下のようにして得られる。

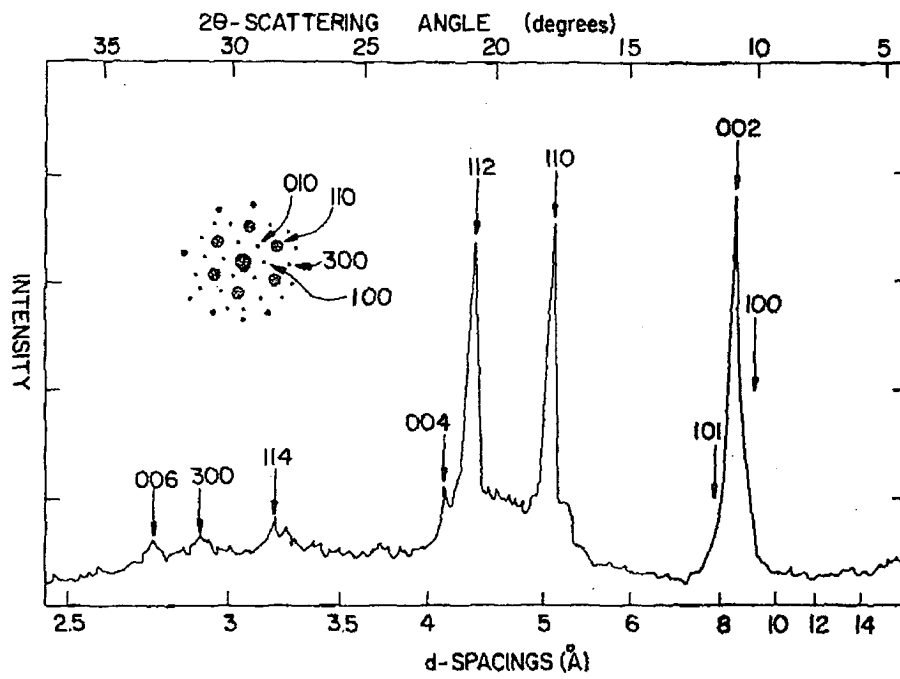
実施例1又は2の何れかで製造された $C_{60}$ 及び $C_{70}$ 混合物は、ベンゼンに溶解され、アルミナのカラムに加えられる。溶離液としてベンゼンを用いて、フラクションを集め、各溶離液フラクションを蒸発乾固する。フラクション中の $C_{60}$ 及び $C_{70}$ の存在は、その質量分析をとることにより求めることができる。

上記の態様及び実施例は、本発明の範囲及び趣旨を説明するために示される。これらの態様及び実施例は、本発明の教示の範囲内にある。それ故、本発明は、請求の範囲によってのみ制限されるべきである。

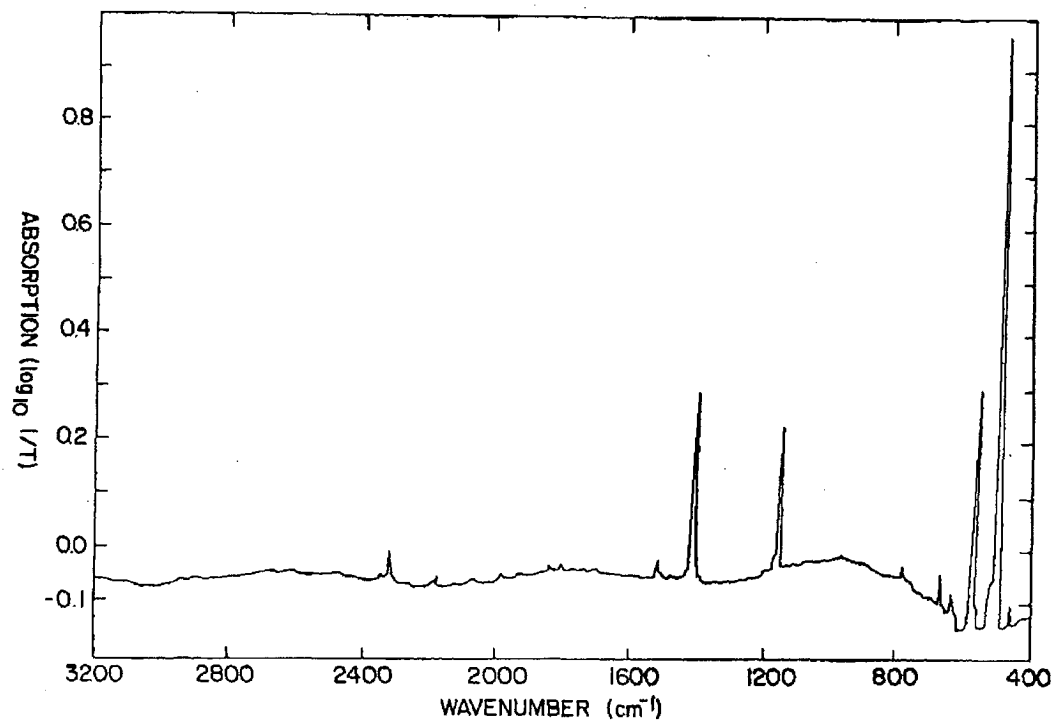
【第1図】



【第2図】

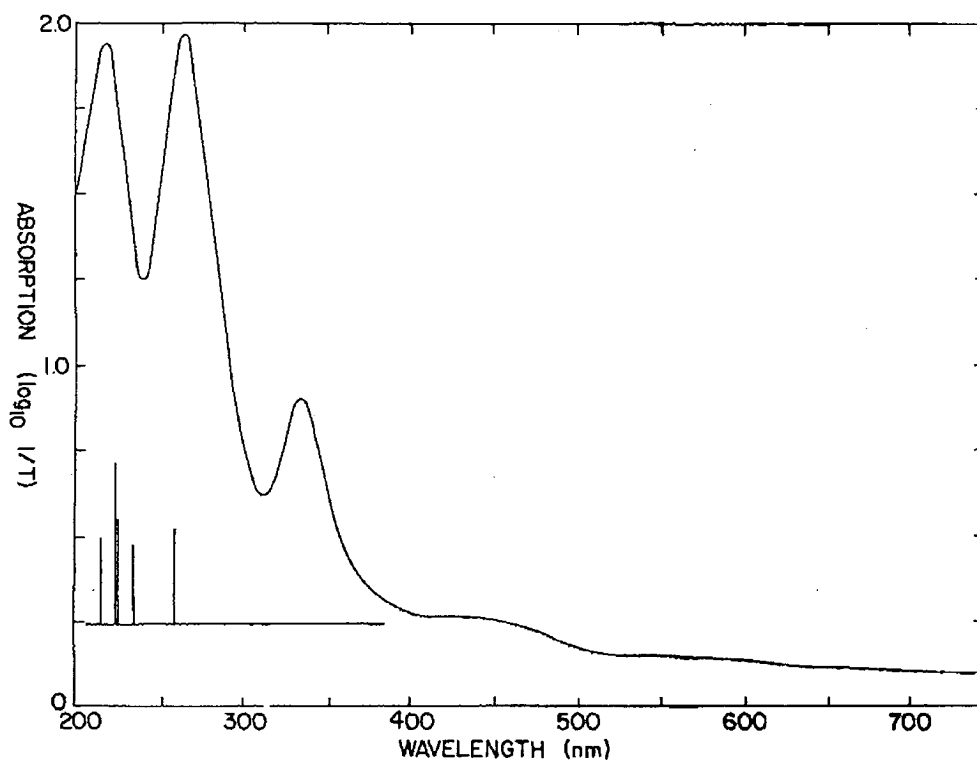


【第3図】





【第4図】



フロントページの続き

(56)参考文献    chemical physics  
                 letters 170 [2, 3] (1990  
                 -7-6) P. 167-170  
                 Nature 318 (1985-11-14)  
                 P. 162-163

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)  
         C01B 31/02 101  
         CA (STN)

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1](a) A carbon source is evaporated under existence of an inactive gas for quenching under conditions effective in order to generate soot-like carbon output containing  $C_{60}$  and/or a  $C_{70}$  molecule, (b) Make soot-like carbon output adhere on the extraction surface, and a nonpolar organic solvent extracts this soot-like carbon output on (c) this surface of extraction, And a method of manufacturing  $C_{60}$  and/or  $C_{70}$  which consist of what  $C_{60}$  and/or  $C_{70}$  are collected from nonpolar (d) this organic solvent for.

[Claim 2]It is the method of manufacturing a mixture of  $C_{60}$  which comprises only a carbon atom,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$ . (a) Evaporate a carbon source under existence of an inactive gas for quenching under conditions effective in order to generate soot-like carbon output containing  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and a  $C_{240}$  molecule, (b) Make soot-like carbon output adhere on the extraction surface, and a nonpolar organic solvent extracts this soot-like carbon output on (c) this surface of extraction, And a method of manufacturing a mixture of  $C_{60}$  which consists of what  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$  are collected from nonpolar (d) this organic solvent for,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$ .

[Claim 3](a) A carbon source is evaporated under existence of an inactive gas for quenching under conditions effective in order to generate soot-like carbon output containing  $C_{60}$  and a  $C_{70}$  molecule, (b) Make soot-like carbon output adhere and make  $C_{60}$  and  $C_{70}$  sublime on the extraction surface from this soot-like carbon output on (c) this surface of extraction, And a method of manufacturing a mixture of  $C_{60}$  which consists of what  $C_{60}$  and  $C_{70}$  are collected for by condensing sublimated this  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , and  $C_{70}$ .

[Claim 4]It is the method of manufacturing a mixture of  $C_{60}$  which comprises only a carbon atom,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$ . (a) Evaporate a carbon source under existence of an inactive gas for quenching under conditions effective in order to generate soot-like carbon output containing  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and a  $C_{240}$  molecule, (b) Make soot-like carbon output adhere and make  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$  sublime on the extraction surface from this soot-like carbon output on (c) this surface of extraction, . And collect  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$  by condensing sublimated this  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$ . How to manufacture a mixture of  $C_{60}$  which consists of things,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$ .

[Claim 5]A manufacturing method of  $C_{60}$  which collects  $C_{60}$  and/or  $C_{70}$  from a mixture of the  $C_{60}$  according to claim 2,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$  with a solid or a solution, and/or  $C_{70}$ .

[Claim 6]A method according to claim 1 by which  $C_{60}$  is collected in solid form.

[Claim 7]A method according to claim 1 by which  $C_{60}$  is collected with a solution.

[Claim 8]A method given in either claim 1 which are the alkanes in which a nonpolar organic solvent has benzene, toluene, a carbon tetrachloride, carbon bisulfide, 1,1,1-trichloroethane, xylene, or five to 10 carbon atom, or claim 2.

[Claim 9] A way according to claim 6 a solid of  $C_{60}$  is crystalline-solid  $C_{60}$ .

[Claim 10] A method given in either claim 1 into which  $C_{70}$  is separated from  $C_{60}$ , or claim 3.

[Claim 11] A way according to claim 10  $C_{70}$  separated from  $C_{60}$  is solid  $C_{70}$ .

[Claim 12] A method given in any one paragraph of claims 1-4 which make soot-like carbon output adhere on the extraction surface where an adhesion step separated from vaporizing positions 5-10 cm.

[Claim 13] A method given in any one paragraph of claims 1-12 in which a carbon source evaporates in a vacuum reaction machine.

[Claim 14] A method given in any one paragraph of claims 1-13 whose carbon sources given to evaporation are graphite, amorphous, or glassy carbon.

[Claim 15] A way according to claim 14 a carbon source given to evaporation is graphite.

[Claim 16] A method given in any one paragraph of claims 1-15 which send current of sufficient strength for a carbon source, evaporate a carbon source, and make soot-like carbon output generate.

[Claim 17] A method given in any one paragraph of claims 1-16 which are noble gas of an inactive gas for quenching.

[Claim 18] A way according to claim 17 noble gas is helium or argon.

[Claim 19] A way according to claim 8 a nonpolar organic solvent is benzene.

[Claim 20] A method according to claim 6 of including refining solid  $C_{60}$  further.

[Claim 21] How to extract  $C_{60}$  from a source of a carbon substance which consists of contacting a source of a carbon substance to a nonpolar organic solvent, and contains  $C_{60}$ .

[Claim 22] A method according to claim 21 of being the alkanes which have benzene, toluene, a carbon tetrachloride, carbon bisulfide, 1,1,1-trichloroethane, xylene, or five to 10 carbon atom from a nonpolar organic solvent.

[Claim 23] A method according to claim 21 by which  $C_{60}$  is collected from a nonpolar organic solvent.

[Claim 24] A method according to claim 21 of  $C_{70}$  existing in a source of a carbon substance, and extracting  $C_{60}$  and  $C_{70}$ .

[Claim 25] A method according to claim 24 by which  $C_{70}$  is separated from  $C_{60}$ .

[Claim 26] A solution which is a fullerene solution of  $C_{60}$  and/or  $C_{70}$  dissolved in a nonpolar organic solvent, and exists in this nonpolar organic solvent in quantity sufficient since this fullerene can collect these fullerene as a solid when it evaporates this nonpolar organic solvent.

[Claim 27] It is the solution of fullerene of a mixture of  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , and  $C_{240}$  dissolved in a nonpolar organic solvent. A solution which exists in this nonpolar organic solvent in quantity sufficient since this fullerene can collect these fullerene as a solid when it evaporates this nonpolar organic solvent.

[Claim 28] A solution given in either claim 26 which is an alkane in which a nonpolar organic solvent has toluene, benzene, xylene, carbon bisulfide, a carbon tetrachloride, or five to 10 carbon atom, or claim 27.

[Claim 29] A solid which consists of  $C_{60}$ .

[Claim 30] A solid which consists of  $C_{70}$ .

[Claim 31] A solid which consists of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ .

[Claim 32] A crystal of  $C_{60}$ .

[Claim 33] A crystal of  $C_{70}$ .

[Claim 34] A crystal of  $C_{60}$  containing  $C_{70}$ .

[Claim 35] A crystal of  $C_{70}$  containing  $C_{60}$ .

[Claim 36] A mixture of a crystal of  $C_{60}$  and a crystal of  $C_{70}$ .

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

Technical field This invention relates to the generation from a carbonaceous new form and a carbon source, and the method of extraction.

Kroto and others assumed and advocated existence of the very stable molecule which consists of 60 carbon atoms only based on the analysis by the mass spectrograph of the graphite which evaporated in background art 1985 (H. W. Kroto et al., Nature, November 14, 1985 [ 318, 162, and ]). What should furthermore be mentioned specially, they just merely observed the peak of the mass spectrum of this carbon vapor. And at this [ Kroto and others ] compound all did not isolate. The model (model) about this compound is proposed, and according to it, 60 carbon atoms will be at the top of the \*\*\*\* icosahedron which forms a perfect "football" structure. Then, much literature is supporting proof that this molecule exists. In the analysis reported to these articles, it is presumed that the compound (following,  $C_{60}$ ) of 60 carbon atoms was generated in mass spectrograph. However, no researcher succeeded in proving existence of this molecule until now. That is because not all the researcher also succeeded in isolating a molecule in a measurable quantity. Therefore, the method of generating this new compound of an extractable quantity was not described till the present.

Supposing it can generate so much, in the aforementioned literature by Kroto and others authors, About new substance  $C_{60}$ , propose many uses and, for example, the  $C_{60}$  transition metal compound Fe, for example,  $C_{60}$ , or a halogenated compound, for example,  $C_{60}F_{60}$ . In the molecule which may become super-lubricant and contains oxygen and a lantern in the inside of  $C_{60}$ .  $C_{60}$  may provide a new aromatic core topologically about the new field of organicity and inorganic chemistry, and since especially  $C_{60}$  was stable and symmetrical, it presupposed it that a possible catalyst and/or intermediate may be provided although the model of the chemicals relevant to the origin of life is carried out.

The existence of a carbon form ( $C_{70}$ ) which contains 70 carbon atoms in addition to this was also assumed (Kroto, Chemistry in Britain, 40-45, (1990), Kroto, Science, 1139-1145 (1988) reference). Nobody has succeeded in proving existence of  $C_{70}$  as well as  $C_{60}$  until now. It has not succeeded in obtaining this molecule in quantity to the extent that who can check till the present.

Indication of an invention Extractable  $C_{60}$  of quantity and the success method of  $C_{70}$  were developed by this invention. In this invention, about the manufacturing method of the compound of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , it, Graphite is evaporated in the atmosphere of the inactive gas for quenching by the effective pressure in the exhausted reaction vessel, The carbon output which collected the generated carbon output which was quenched from the reaction vessel, and quenched them is contacted under conditions effective in separating the nonpolar organic solvent for extraction,  $C_{60}$  and a  $C_{70}$  compound.

Therefore, it becomes.

The new method of this invention is attained by evaporating a carbon rod in the atmosphere of the inactive gas for quenching maintained under the pressure lower than atmospheric pressure in the

reaction vessel of this purpose. This method produces carbon output like the soot which is graphite nature carbon extractable from output containing  $C_{60}$  of several percent, and  $C_{70}$  of a low level. However, if a pressure is made larger than atmospheric pressure, the ratio of the  $C_{70}$  molecule generated will increase.

The extraction method is preferably attained by alternative extraction of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  from graphite nature carbon like soot using a nonpolar organic solvent. The method of this invention generates  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in an extractable quantity, and the proposed above-mentioned use is realized possible.

Brief explanation of the drawings In an accompanying drawing, drawing 1 is a microphotograph of the typical crystal of the substance of 98% $C_{60}$  and 2% $C_{70}$  in which the symmetrical thin scutellum, stick, and star shape of a hexagonal system are shown.

Drawing 2 is an X-ray diffraction photograph of the micro crystallite powder of the solid matter of 98% $C_{60}$  and 2% $C_{70}$ . The electron diffraction pattern of the single crystal shown with X line pattern and a corresponding Miller index taken about the thin scutellum in drawing 1 by the electron beam vertical to an even field is inserted in the upper left.

The thing of only a silicon substrate is in drawing 3 with a standard, and it expresses the infrared absorption spectrum of 98% $C_{60}$  on a silicon substrate, and a film with a thickness of about 2 microns of a 2% $C_{70}$  substance. An absorptivity is given as optical-density =  $1 \log_{10} (1/T)$  (T is transmissivity here). The negative absorptivity on appearance is for a tunic to hit also in the operation as an antireflection layer.

Drawing 4 is an absorption spectrum ranging from the visible region to an ultraviolet region of 98%  $C_{60}$  on quartz, and a tunic with a thickness of about 0.1 micron of a 2% $C_{70}$  substance. The position and relative oscillator strength of an allowed-transition line which were calculated by Larsson and others about the  $C_{60}$  molecule are shown in the lower part.

The first stage of generation of the best gestalt  $C_{60}$  for inventing and a  $C_{70}$  molecule is evaporating carbon from the arbitrary source materials which contain carbon, for example in various forms, such as graphite and formless and vitrified carbon. As for this evaporation, it is preferred to be generated in the exhausted reaction vessel (for example, bell jar). Carbon is evaporated by heating in the inactive gas for quenching. Carbon vapor generates a crystal nucleus in the inactive gas for quenching, and forms a carbon smoke particle.

Although the arbitrary ways of evaporating carbon can be used in generation of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , a desirable method is based on use of the high intensity current which uses a graphite stick as an electrode. These sticks are fabricated so that carbon may be evaporated at the tip of a stick, and they generate a carbonaceous high-density steam. In order to obtain the best result, it is making the diameter of one end of a stick thin and making it evaporation arise at the tip of a thin part. A stick can be manufactured, for example using the arbitrary things of the form of various carbon, such as graphite and formless and vitrified carbon.

It can be used for the inactive gas for quenching, the usual arbitrary things, for example, noble gas, of inert gas. The latter is the most preferred although argon and helium are preferred. Other inert gas by which normal use is carried out to bringing about nonresponsive atmosphere can be used as a gas for quenching.

It depends on the pressure of the gas for quenching for the quantity of  $C_{60}$  generated from this carbon source, and  $C_{70}$ . In a low pressure, a comparatively pure  $C_{60}$  molecule can generate with high yield with  $C_{70}$  of small concentration. In order to mainly generate a  $C_{60}$  molecule, the pressure by which the gas for quenching is maintained must be below atmospheric pressure, and is about 50 to 400 torr preferably. Especially a desirable thing is about 100 torr in pressure. Use of the pressure of this (50 torr) the following brings about the low yield of  $C_{60}$ .

However, if a pressure is improved, the ratio of  $C_{70}$ : $C_{60}$  will increase.

If a pressure increases to at least 2 atmospheres, the generation ratio of  $C_{70}$  serves as the maximum. A pressure is not raised theoretical splendid, just before exploding, since a reaction vessel is high voltage. However, even if the ratio of  $C_{70}$ : $C_{60}$  increases further by a high pressure, the yield of the whole output ( $C_{60}$  and  $C_{70}$ ) will fall. So, the pressure of the gas for quenching must not actually have that it is larger than 10 atmospheres as the upper consideration. The desirable pressure which makes quantity of  $C_{70}$  generated the maximum is 2 to 3 atmospheres.

It is a wrap considering the inner surface of a reaction vessel and a collection board as black soot, carbonaceous quenching steam, i.e., carbon soot particle, which were generated. These collection surfaces do not cause carbon and the reaction which evaporated. The transparent substance itself may be sufficient as this collection surface, or the tunic of an inert metal may be on it. The example includes glass or a golden covering glass surface. These collection surfaces are located in the passage of the carbon soot in a reaction vessel. Thus, the soot which gathered is recoverable by writing from the surface where arbitrary suitable means, for example, soot, adhered.  $C_{60}$  and the  $C_{70}$  molecule can collect the quenching output extracted as mentioned above by contacting an extracting solvent. If it puts in another way, an extracting solvent will be poured out on the black soot into which black soot was mixed in the container into which the extracting solvent was put, or it was put by the container. In any case,  $C_{60}$  and a  $C_{70}$  molecule dissolve in a solvent, but the remainder of black soot does not dissolve. This insoluble matter moves a supernatant fluid to another container, or is separated from the solution containing  $C_{60}$  and a  $C_{70}$  molecule by using a filtration process or other means.

the alkanes (for example, pentane.) in which a suitable solvent contains a nonpolar organic solvent, for example, five to ten carbon atoms. The thing similar to hexanes, heptane, octane, benzene and alkylbenzenes (for example, toluene, xylene), carbon bisulfide, a carbon tetrachloride, naphtha, 1,1,1-trichloroethane, and it is included. Selection of other suitable solvents can be performed by measurement of the easy solubility by the usual experimental method. Desirable solvents are carbon bisulfide, benzene, a carbon tetrachloride, and toluene. Especially desirable things are benzene, a carbon tetrachloride, and carbon bisulfide.

The acquired output contains the mixture of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . As mentioned above, it depends for the quantity of  $C_{60}$  which exists in a mixture, and  $C_{70}$  on the used pressure. Supposing the pressure below atmospheric pressure, for example, 50 to 400 torr, is used, output will be almost pure  $C_{60}$  and a little  $C_{70}$ . Therefore, the output which will be acquired if the collected output dissolves and is distributed in an extracting solvent turns into a mixture of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . For example, when a pressure is 100 torr, the output formed is about 98% of  $C_{60}$ , and about 2% of  $C_{70}$ . This output is separable from an organic solvent solution by evaporation of a solvent, or the method of a standard so that according to dilution of the solvent solution by the non solvent to  $C_{60}$ . Output can be crystallized with careful evaporation of an organic solvent, or a sublimation approach.

In the desirable mode which generates  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , this graphite stick is evaporated by letting high current (exchange or direct current) pass through the narrow tip of a pure graphite stick. An electron beam, laser, and high frequency induction heating can use it instead of an electric heating. After this exhausts and carries out gas cleaning of the reaction vessel (for example, bell jar), it is performed breath pressure or in having filled with the inert gas of the pressure beyond it preferably in about 400 from less than it, for example, 50, torr. Graphite 2-Honbo is 1/4 inch only in diameter generally, and one of them uses what reduced the diameter for about 1 cm of tips to about 5 mm. By an electric heating, the tip where this graphite stick became thin is evaporated, a carbonaceous high-density steam is generated, and it serves as soot which consists of very detailed particles (particle diameter of a 0.1-micron grade) of the graphite nature carbon which is condensed quickly and the  $C_{60}$  molecule of a request of several percent mixes. In this stage, on a collection board and/or the wall of a reaction vessel, the coat of a lot of black soot is generated,

and this can be easily written with an extraction stage.

Soot output generates the red solution which was processed by benzene and is brownish in extraction. After separating and removing insoluble solution graphite nature carbon, a benzene solution evaporates and acquires micro crystallite output. As an option, it is obtained by sublimating carbon of soot at 300 to 400 \*\*, and sublimation output is acquired by the condensation on the usual substrate.

When the pressure of the inactive gas for quenching is 100 torr, the output formed is 98% $C_{60}$  and 2% $C_{70}$ . This output is a black crystalline substance from seal brown, when obtained from the \*\*\*\*

extract of soot-like graphite nature carbon. When obtained by the sublimation in a vacuum or an inert atmosphere, output is acquired as a brown thru/or gray coat according to thickness.

According to the result of mass spectrometry measurement, a spectrum shows a peak clearly strong at mass 720amu (namely, mass of  $C_{60}$ ), and a peak clear at 840amu (namely, mass of  $C_{70}$ ).

It is only an isotope ratio in a mass field lower than 300amu that there is a difference remarkable in a spectrum. Most of these differences seem to be generated from the difference between the difference of an ionizing method with built-in mass spectrograph, and a sample desorption process. By a substance evaporating, the former clearest mass spectrum is obtained, when ionized with an electron by a vapor phase. In this spectrum, the mass of the range above about 40 amu(s) is almost monopolized by the peak of  $C_{60}$  mass, and the peak which appears in the place which hits that isotope. Irrespective of the size of an isotope ratio, the big mass seen in addition to this only one is equivalent to  $C_{70}$ , and the ratio of  $C_{70}$  opposite  $C_{60}$  is about 0.02.

If the  $C_{60}$  substance which remained after evaporation of a benzene solution is investigated with an optical microscope, various crystals (mainly a stick, a scutellum, and a Hoshi Mr. flake) will be observed. Drawing 1 shows the microphotograph of the meeting of this crystal. All the crystals tend to show symmetry-of-revolution nature 6 times. At the transmitted light, they look red thru/or brown, by catoptric light, a big crystal has metallic appearance and, on the other hand, a scutellum shows the interference color equivalent to about 2 refractive index.

It is suitable a scutellum is fairly thin, therefore ideal for observation by the electron diffraction using an electron microscope (refer to insertion of drawing 2).

In order to decide whether a  $C_{60}$  molecule forms a regular crystalline lattice, electron diffraction and an X diffraction were performed about each crystal and powder. The typical X diffraction pattern of the refined  $C_{60}$  powder is shown in drawing 2. In order to help to compare the result of electron diffraction with the result of X-rays, the pattern of electron diffraction is inserted in the corner of drawing 2. 8.7-Å d spacing equivalent to the reciprocal lattice vector (100) of the lattice of a hexagonal system was drawn from the arrangement of the hexagon of the diffraction point which gave the Miller index as shown in a figure. The clearest correspondence between diffraction of two types is between X line pattern of a 5.01Å peak, and the electron diffraction pattern of the point of giving about 5.0-Å spacing (100). d spacing can be calculated assuming that a  $C_{60}$  molecule carries out an action generally as a ball accumulated on hexagonal close-packed structure by the c/a ratio of 1.633. A result is shown in Table I.



表 I :  $a=10.02\text{ \AA}$ ,  $c=16.36\text{ \AA}$  とし

た六方格子の結晶面及びX線

回折の結果の比較

$$(1/d^2) = (4/3)[(h^2 + hk + k^2)/a^2] + 1^2/c^2$$

測定された2θ (度)	測定されたd 面間換(Å)	計算されたd 面間換(Å)	結晶面 (hkl)
10.2(右肩)	8.7	8.68	(100)
10.81	8.18	8.18	(002)
		7.67	(101)
17.69	5.01	5.01	(110)
20.73	4.28	4.27	(112)
21.63	4.11	4.09	(004)
28.1	3.18	3.17	(114)
30.8	2.90	2.89	(300)
32.7	2.74	2.73	(006)

The value calculated from the above analysis will be  $a=20.02\text{ \AA}$  and  $c=16.36\text{ \AA}$ . So, nearest-neighbors interatomic distance is  $10.02\text{ \AA}$ . In the structure of this crystal, density is calculated with  $1.678\text{ g/cm}^3$ , and it is in agreement with the value of  $1.65 \pm 0.05$  calculated by hanging a crystal sample in the  $\text{GaCl}_3$  solution of the density of common knowledge. the width in the absence and a certain field of the powerful (101) diffraction line which is the feature of hexagonal close-packed structure although the coincidence shown in Table I is good — it has suggested that a large continuous spectrum is lower than order with a perfect crystal. Clear point arrangement was not looked at by the X diffraction image acquired as the crystal which has the fully grown-up field which moreover grew up to be a size of an about [ 500 microns ] carefully. (This is contrastive with the electron diffraction pattern of the crystal of the size about a micron). Therefore, these big comparison crystals seem not to show long-distance periodic order in all the directions of a crystal axis.

As explanation of this unusual diffraction pattern, c axis has a view of being in disorderly pile arrangement of the molecule of a right-angled flat surface. It is common knowledge to determine whether the arrangement which Motomu Harako occupies in the third layer of a pile becomes any to be among two sorts of close-packed structures, and pile arrangement of fcc (face-centered cubic lattice) is ABCABC.

On the other hand in hcp hexagonal close-packed structure, it is ABABAB.

If pile arrangement changes, width can extend the X diffraction line by a certain flat surface by this disorderly nature, and the remaining diffraction lines are still sharp. It turned out that the result depended disorderly [ such crystallinity ] is before observed in the close-packed structure of cobalt, and an X diffraction line, for example, (101), (102), and (202) spread remarkably by lamination disorderly nature in that case. Since these flat surfaces have the same spacing in both the structures of fcc and hcp, a crystal face, for example, the reflected ray from (002), is still sharp. A general expression of which line width can extend by this kind of randomness is given with a Miller index (h, k, l) as  $h-k=3t$  and  $l=0$  (t is an integer). Which of these spreading reflection is not clear by the X diffraction image of drawing 2. This explains the weak fact of the powerful (101) line which is the feature of the maximum hexagonal closed packed. It is the future problem whether it is related to mixture of the  $\text{C}_{70}$  molecule considered suddenly also in the form where this lamination disorderly nature extended the ball.

In a crystal small at least, a  $\text{C}_{60}$  molecule seems to take quite regular arrangement automatically so that it may be a ball-shaped molecule. This supports thoroughly assumption that this molecule has football structure. The portion into which the diameter of the experimental value is over the theoretical value of  $7.1\text{ \AA}$  which calculated the diameter of basket itself with spherical carbon is equivalent to the van der Waals effective diameter by mutual rebounding of the pi electron clouds

which have spread in the exterior of each carbon atom, then is considered. The result depended on the scanning tunnel chemical microscopy method of a  $C_{60}$  molecule shows the spherical substance of a  $C_{60}$  molecule clearly.

Some images of the scanning tunneling microscope of the carbon sample manufactured in the aforementioned way in 100-torr helium pressure show a twice as many spherical molecule as the diameter of a  $C_{60}$  molecule. This is the proof of the existence of a cage molecule, i.e., a  $C_{240}$  molecule, containing 240 carbon atoms.

The pure substance was sublimated on the transparent substrate for penetration spectrometry, and the sample for spectroscopy was created. Depending on the pressure of helium in a sublimation room, a certain grade depends for the size of particles on a pressure from a thin film (by high vacuum) with uniform character of coating in coating of  $C_{60}$  soot (namely, microcrystal-grains child below the micron of solid  $C_{60}$ ), and this case.

Drawing 3 shows the transmission spectrum of  $C_{60}$  coating with a thickness [ on a silicon substrate ] of about 2 microns. In the infrared-spectrum belt, 1429, 1183, 577, and four most powerful lines of  $528\text{cm}^{-1}$  are shown, and no bag grounds of the continuous spectrum with soot remain. In the early trial in which a  $C_{60}$  substance is refined, an infrared spectrum shows a strong band by the 3.0-micron neighborhood, and it is the feature in the elastic mode of CH. After many efforts, this inclusion washed soot with ether and removed it well by using distillation benzene for extraction. The spectrum of drawing 3 was acquired when the substance purified in this way sublimated in a vacuum on a substrate. This spectrum is pointing to there being dramatically few CH impurities.

small -- the strong existence of a band of four -- a piece -- it is expected from symmetry with an unusually high molecule of an independent \*\*\*\* icosahedron. Other weak infrared lines of a large number by other causes exist, and as the appropriate cause For example, the absorption band by a  $C_{70}$  molecule. Since isotopes other than  $C^{12}$  are intermingled in the carbon atom which constitutes the  $C_{60}$  molecule, the interaction between the thing to depend on symmetry having broken or the  $C_{60}$  molecule under crystal, etc. can be considered. It is a small mountain in about  $2330$  and  $2190\text{cm}^{-1}$  which are located near the elastic mode of an independent  $\text{CO}_2$  molecule and CO molecule to deserve attention. This is considered that  $\text{CO}_2$  or CO will have adhered to the molecule of a small percentage in some forms very much among the total of a  $C_{60}$  molecule.

Although other effects which should be observed are mountains observed in  $675\text{cm}^{-1}$  and it is low with a thin film sample, it is almost similarly [ to the four main peaks ] strong by the sample of a crystal. Therefore, this mode of vibration is a thing of the molecular twist straw-mat solid origin. Drawing 4 shows the absorption spectrum which took the uniform thin film which covers a quartz glass substrate top using the sample. As [ hid / in the background by graphite nature carbon / as / in the spectrum of an experiment our past / the aspect of the ultraviolet-rays part ] a width of 216, 264, and 339 nm -- a large peak occupies a spectrum. A low structure appears in a visible region and includes plateau type the mountain and the very low peak near 625 nm which have both ends 460 and near 500 nm. The position and relative oscillator strength of a theoretical spectrum which were taken from the paper (Chem.Phys.Lett.137, 501-504) of Larsson and others calculated about the  $C_{60}$  molecule by the pars basilaris ossis occipitalis of drawing 4 are shown. This cited document shows various forbidden-transition belts again, and the thing of the minimum energy is in the 500-nm neighborhood. Between transition of the allowed molecule with this experimental result about a thin film which was expected theoretically, it seems that a great portion of correspondence exists. It was thought that this mountain was indicated by Heath and others (J. Chem.Phys.87, 4236-4238 (1987)), was observed using laser decrease spectroscopy, and was based on a  $C_{60}$  molecule. A 386-nm mountain was not seen in our  $C_{60}$  thin film. The spectrum completely same in drawing 4 was recorded about micro crystallite coating which deposited, for

example by the helium pressure of 100 torque. A peak is produced in the position which shifted all a little like 219, 268, and 345 nm.

A  $C_{70}$  molecule is larger than a  $C_{60}$  molecule. As for a  $C_{70}$  molecule, the molecular ion shows a peak by 840amu with mass spectrograph. Moreover, the remarkable peak in the ultraviolet spectrum of the  $C_{70}$  molecule of the uniform thin film covered on the quartz glass substrate is shown by about 216 nm. This is a large peak. A  $C_{70}$  molecule seems to be more stable than  $C_{60}$  in a thing surprising again.

So, the pressure and the output whose  $C_{60}$  contains a little  $C_{70}$  in it by the main ingredients by the pressure of 50 to 400 torr especially of a quenching gas lower than 1 atmosphere are generated using the aforementioned way. This  $C_{60}$  output can be further refined, although it can be used as it is.

Refining  $C_{60}$  and  $C_{70}$  further and the method of separating have many well-known methods, for example, a fractional crystallization method, column chromatography, a capillary tube electrophoresis analysis method, HPLC (high performance chromatography), preparation thin layer chromatography, etc. to a person skilled in the art.

Since the shape of the molecule of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  differs, and the attraction between molecules carries out difference, two sorts of molecules are easily separable.

Two sorts of compounds are separable by  $C_{60}$  in a pure solvent and a mixed solvent differing also from the solubility of  $C_{70}$  mutually moreover, therefore using a well-known Prior art, for example, crystallization, solvent extraction, etc. for a person skilled in the art.

For example, the pure molecule of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  can isolate as follows. The black soot mixture of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  generated by the aforementioned way is put in an extracting solvent, for example, benzene. Except for an insoluble residue, the benzene solution containing the molecule of  $C_{60}$  produced by doing in this way and  $C_{70}$  is condensed first. The solution of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  is added to the column (column) in which adsorbent, for example, alumina, was filled. A column is eluted with the mixture of an eluate, for example, benzene, or benzene, and toluene. Various fractions of the specified capacity, for example, 10mL, are collected. An eluate, i.e., a solvent, is removed from each fraction, for example by evaporation, and it hardens by drying. As for the fraction containing output, it is checked by spectroscopy, for example, mass spectrometry, including micro crystallite what the very thing is.

Therefore, the method of this invention generates the output whose  $C_{60}$  is the main product.

Moreover, if it is a request, the aforementioned refining and separation technology can refine further.

This invention teaches two different strange methods of the aforementioned approach for making a  $C_{70}$  molecule. Supposing the gas for quenching of the pressure under atmospheric pressure is used in the first stage as for the first method, very little  $C_{70}$  is generated and it can be separated from a  $C_{60}$  molecule using the aforementioned refining art. Supposing the pressure of the gas for quenching is raised to at least 2 atmospheres, the second method will be generated after separation and refining, whenever comparatively a lot of almost pure  $C_{70}$  evaporates carbon once.

$C_{60}$  and  $C_{70}$  which are a new output of this invention, and those mixtures have the same use as graphite. However, they are useful especially although the output of stability higher than what is formed from graphite nature carbon is formed. And the output, for example, a  $C_{60}$  fiber, formed or molded,  $C_{70}$  fibers, and those mixtures can be made using standard treatment technique. At this point, granular  $C_{60}$  and  $C_{70}$  of free mobility have value special to manufacturing the molded output and the thing especially extended by one way at least.  $C_{60}$  and  $C_{70}$  -- if the low-temperature  $C_{60}$  steam (300 to 400 \*\*) and  $C_{70}$  steam of each molecule were generated and graphite was used as

a present carbon source, it is useful although the low-temperature element and molecular beam of carbon which is not possible are generated. Composition of a compound, for example,  $C_{60}H_{60}$ , and  $C_{60}F_{60}$  can be attained when each introduces hydrogen and fluorine into the reaction vessel containing a  $C_{60}$  steam. Moreover,  $C_{60}$  output and  $C_{70}$  output can be used as an industrial use coating pigment or lubricant. Since  $C_{60}$  and a  $C_{70}$  molecule are hollow, they should be able to use various kinds of molecules, for example, the molecule of a toxic substance, etc., for joining together and/or storing.

The end of example example 1  $C_{60}$  content carbon powder was first exhausted to the  $10^{-4}$  torr by any (it has both liquid nitrogen traps) of the oil diffusion pump or the turbine pump, and it manufactured with the conventional bell jar carbon evaporator which filled the inactive gas for quenching next. Helium and argon were used by the pressure which made 400 torr the maximum. Subsequently, the graphite stick (it mentioned above) was evaporated using about 100 A (AC or DC) current.

The soot formed in the surroundings of the evaporating carbon rod was collected on the substrate placed into 5-10cm of the evaporating carbon rod.

The evaporator was opened after the cool time for 10 to 30 minutes, and the sample in the end of carbon powder was taken out by writing a substrate face and the inner surface of a bell jar. It ranked second, benzene extracted the powder sample collected after washing with ether, and the wine-red one thru/or brown solution was generated. When the solution was evaporated,  $C_{60}$  was obtained as a residue of micro crystallite.

The crystal was sublimated by heating at 400 \*\* in a vacuum or the inert gas for quenching, and were collected on the substrate. The sublimated output was brown thru/or gray.

In a powdered form, the allotrope of the new carbon of this invention is the brownish red.

Although a way is repeated in example 2 Example 1, in the first stage, a graphite stick evaporates by the helium pressure of 2 atmospheres or more in a reaction vessel. The output acquired from this way contains  $C_{70}$  of larger percent than the output of Example 1.

example 3 -- pure  $C_{60}$  and pure  $C_{70}$  are obtained as follows.

It dissolves in benzene and  $C_{60}$  and the  $C_{70}$  mixture which were manufactured by Example 1 or any of 2 they are added to the column of alumina. Using benzene as an eluate, fractions are collected and each eluate fraction is evaporated to dryness. Existence of  $C_{60}$  in a fraction and  $C_{70}$  can be searched for by taking the mass analysis.

An above-mentioned mode and example are shown in order to explain the range and the meaning of this invention. These modes and examples exist within the limits of instruction of this invention. So, this invention should be restricted by only the claim.

---

[Translation done.]

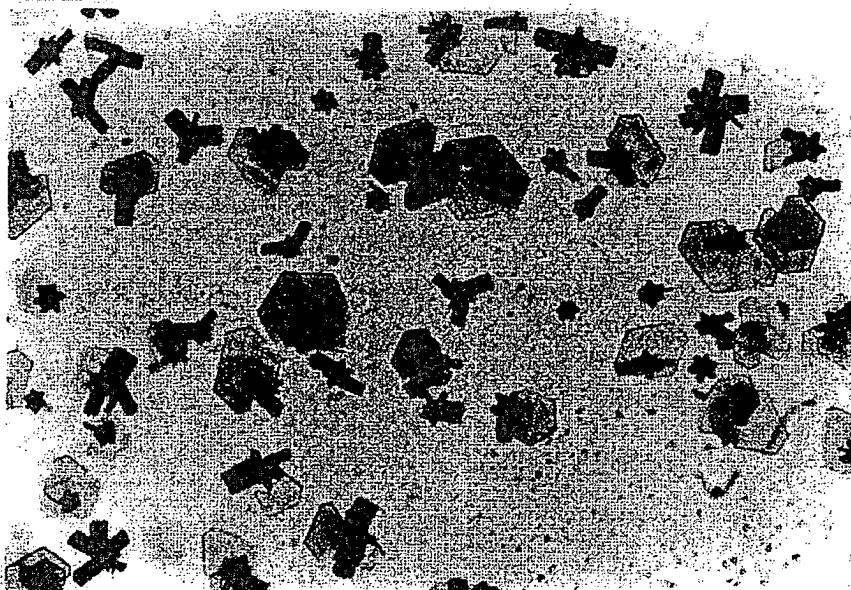
\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

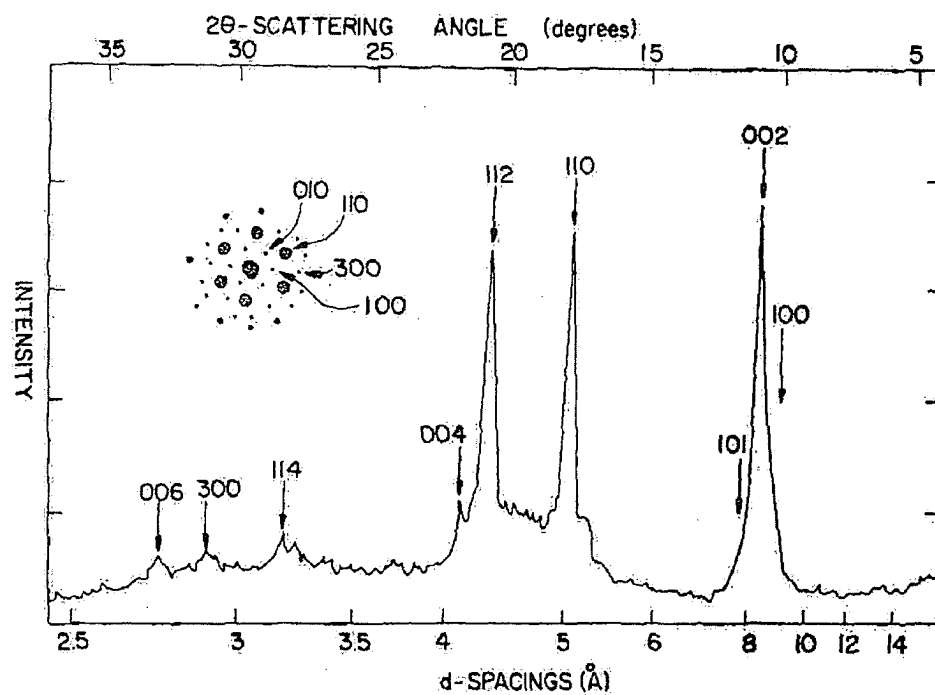
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

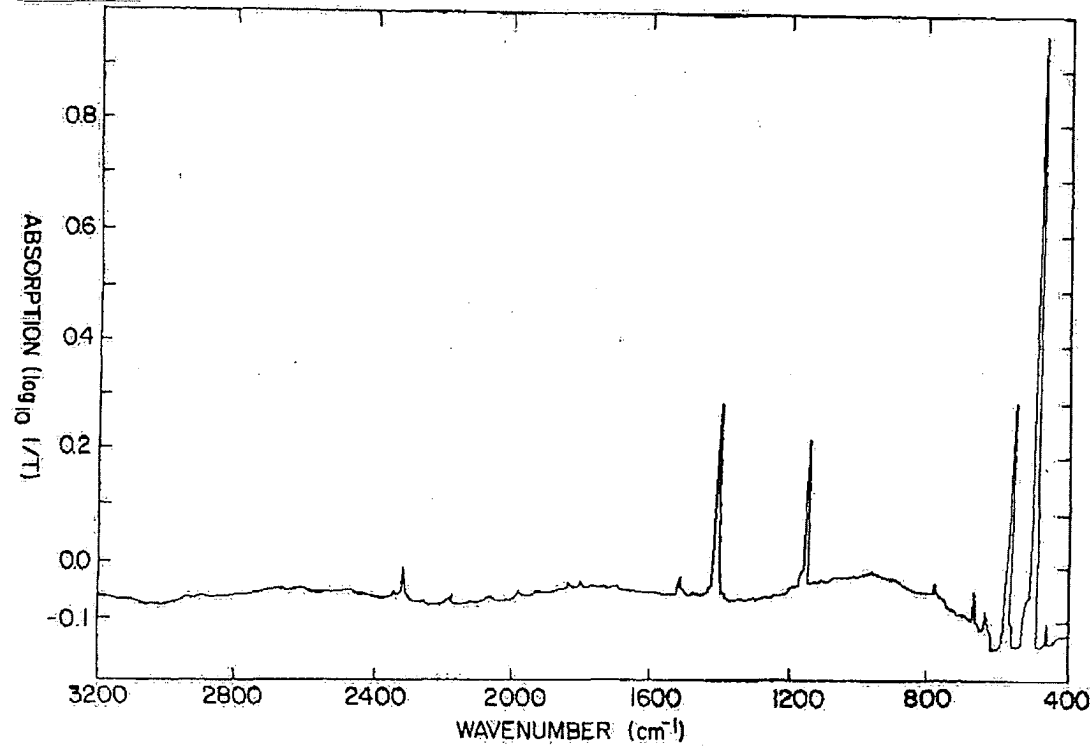
[Drawing 1]



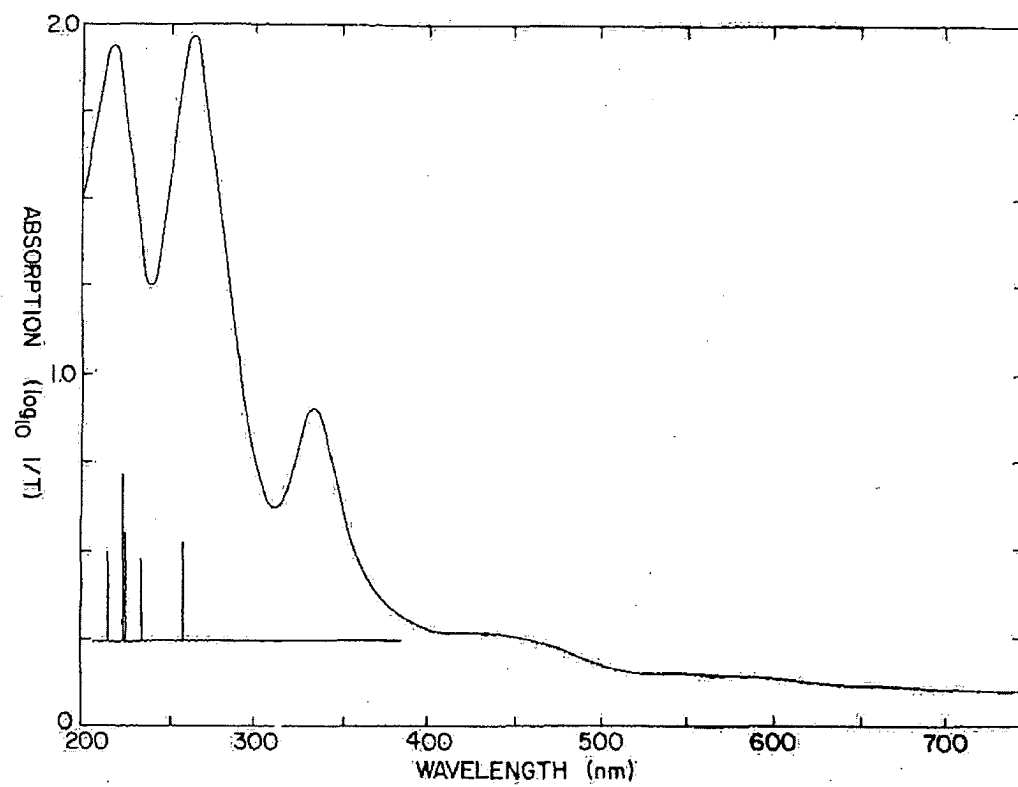
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]